

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-3465

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)1月9日  
 C 09 D 175/04 PHU 7602-4J  
 // C 08 G 18/08 NFS 7602-4J  
 18/80 NFM 7602-4J  
 審査請求 未請求 請求項の数 9 (全17頁)

⑮ 発明の名称 架橋ポリウレタンの製造において使用するための水性組成物

⑯ 特 願 平1-2174

⑰ 出 願 平1(1989)1月10日

優先権主張 ⑱ 1988年1月12日 ⑲ 米国(US) ⑳ 143,082

㉑ 発 明 者 ジェームズ・ダブリュ ドイツ連邦共和国デー4047 ドルマーゲン-ハツケンブ  
 ウ・ローズハウゼン ロイヒ、モーゼルシュトラッセ 11  
 ㉒ 発 明 者 ビーター・エイチ・マ アメリカ合衆国ペンシルヴェニア州 15317 マクマーレ  
 ーカツシュ イ、リンブルーク・ドライブ 111  
 ㉓ 出 願 人 モーベイ・コーポレー アメリカ合衆国ペンシルヴェニア州 15205 ビッツバー  
 ション グ、モーベイ・ロード (番地なし)  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

架橋ポリウレタンの製造において使用するた  
 めの水性組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) a) 少なくとも一部が揮発性の有機化合物で  
 中和されている、化学的に結合した親水性の陰イ  
 オン基を含む水分散性のブロックポリイソシアネ  
 ート、

b) 少なくとも一部が揮発性の有機化合物で中  
 和されている、化学的に結合した親水性の陰イ  
 オン基を含む、末端にヒドロキシル基を有する水分  
 散性のポリウレタンプレポリマーおよび

c) 下記塗料中で安定に分散した状態を維持す  
 るエポキシ樹脂

を含む、水に分散した熱硬化性塗料。

(2) 前記親水性の陰イオン基がカルボン酸基か  
 らなり、かつ前記揮発性の有機化合物が第三アミ  
 ンからなる、特許請求の範囲第1項記載の塗料。

(3) 前記エポキシ樹脂が、前記混合物を水に分

散させる前の前記ブロックポリイソシアネートお  
 よび/または前記末端にヒドロキシル基を有する  
 ポリウレタンプレポリマーと混合される疎水性の  
 エポキシ樹脂である、特許請求の範囲第1項記載  
 の塗料。

(4) 前記エポキシ樹脂が、前記混合物を水に分  
 散させる前の前記ブロックポリイソシアネートお  
 よび/または前記ヒドロキシル基を末端に有する  
 ポリウレタンプレポリマーと混合される疎水性の  
 エポキシ樹脂である、特許請求の範囲第2項記載  
 の塗料。

(5) 前記エポキシ樹脂が親水性に変性されたエ  
 ポキシ樹脂である、特許請求の範囲第1項記載の  
 塗料。

(6) 前記エポキシ樹脂が親水性に変性されたエ  
 ポキシ樹脂である、特許請求の範囲第2項記載の  
 塗料。

(7) 前記エポキシ樹脂が、外部乳化剤を使用し  
 て安定に分散されている疎水性のエポキシ樹脂で  
 ある、特許請求の範囲第1項記載の塗料。

(8) 前記エポキシ樹脂が、外部乳化剤を使用し、て安定に分散されている疎水性のエポキシ樹脂である、特許請求の範囲第2項記載の塗料。

(9) 特許請求の範囲第1項記載の塗料から製造された塗膜。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔塗料上の利用分野〕

本発明は水分散性のブロックポリイソシアネート (blocked polyisocyanate)、末端にヒドロキシル基を有する水分散性のプレポリマーおよびエポキシ樹脂を含む、水に分散した熱硬化性塗料、およびこれらの塗料から製造された塗膜を指している。

#### 〔発明の背景〕

ブロックポリイソシアネートとポリヒドロキシル化合物のような共反応剤との混合物は当該技術において公知である。例えば、米国特許第4,098,933号は水分散性ブロックポリイソシアネートの製造およびそれをポリヒドロキシル化合物のような他の水分散性共反応剤の架橋剤として

使用することを目指している。米国特許第

4,284,544号は水分散性のブロックポリイソシアネートおよび水に分散しないポリヒドロキシル共反応剤を含む組成物を目指している。最後に、米国特許第4,608,413号は水分散性のブロックポリイソシアネートプレポリマーおよび水分散性のポリヒドロキシルプレポリマーの混合物を目指している。

十分な耐溶剤性と高い硬度を有するにも拘らず、十分な衝撃強さ、可撓性および加水分解安定度を保持する塗膜を前記の水性組成物から製造することはできなかった。十分な耐溶剤性と高い硬度を得るためには塗膜に高い架橋結合密度を与えることが必要であるが、必要な架橋結合密度を得ようとすると、概して衝撃強さと可撓性が低下する。高い架橋結合密度を有する塗膜を製造するのに適した水分散性のブロックポリイソシアネートプレポリマーおよび末端にヒドロキシル基を有する水分散性のプレポリマーを提供するためには、減少した加水分解安定度を有する塗膜をもたらす比較

的多量の内部乳化剤を混入する必要がある。

したがって、本発明の目的は、十分な衝撃強さ、可撓性および加水分解安定度ばかりでなく、優れた耐溶剤性と高い硬度を有する塗膜を製造するために使用できる、貯蔵に対して安定な水性組成物を提供するところにある。この目的は以下に述べる本発明によつて達成できる。

#### 〔発明の構成〕

本発明は、

a) 少なくとも一部が揮発性の有機化合物で中和されている、化学的に結合した親水性の陰イオン基を含む水分散性のブロックポリイソシアネート、

b) 少なくとも一部が揮発性の有機化合物で中和されている、化学的に結合した親水性の陰イオン基を含む、末端にヒドロキシル基を有する水分散性のポリウレタンプレポリマーおよび

c) 下記塗料中で安定に分散した状態を維持するエポキシ樹脂を含む、水に分散した熱硬化性塗料を目指してい

る。

#### 〔発明の具体的な説明〕

本発明の組成物中で水分散性のポリヒドロキシル樹脂およびエポキシ樹脂と共同して使用される水分散性のブロックポリイソシアネートは、好ましくは、1分子につき平均して約1〜8個、好ましくは約2〜6個、そして最も好ましくは約2.5〜4個のブロックイソシアネート基を含み、そして実質的にあらゆる有機ポリイソシアネート、好ましくは2〜4個のイソシアネート基を含む単量体のジイソシアネートまたはポリイソシアネートから製造できる。芳香族状に結合したイソシアネート基を有するポリイソシアネートも除外されないで利用できるけれども、脂肪族状および/または脂環式状に結合したイソシアネート基を有するポリイソシアネートが特に好ましい。

水分散性のブロックポリイソシアネートを製造するのに使用されるポリイソシアネートは本来単量体でもよく、あるいは有機ジイソシアネートから製造され、かつカルボジイミド基、ウレトジオ

ン基、ビユーレット基、アロファネート基、尿素基またはウレタン基あるいはイソシアヌレート環を含む付加物であつてもよい。そのままで、あるいはポリイソシアネート付加物を製造するための中間体として使用できる好適なポリイソシアネートは、エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4'-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-および1,4-ジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、1-イソシアナト-2-イソシアナトメチルシクロペンタン、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、2,4'-および/または4,4'-ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha', \alpha, \alpha'$ -テトラメチル-1,3-および/または-1,4-キシリレンジイソシアネート、1,3-および1,4-キシリレンジイソシアネート、1-イソシアナト-1-メチル-4(3)-イソシアナトメチル-シクロヘキサン、1,3-および1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および2,6-トルイレンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、ツフェニルメタン-2,4'-および/または-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4'-トリイソシアネート、アニリンをホルムアルデヒドで縮合してからホスゲン化することによつて得られる型のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、および上記のポリイソシアネートの混合物を包含している。

ビユーレット基を含むポリイソシアネート付加物は、米国特許第3,124,605号、第3,358,010号；第3,644,490号；第3,862,973号；第3,903,126号；第3,903,127号；第4,051,165号；第4,147,714号；または第4,220,749号に開示された方法にしたがい、水、第三アルコール、第一および第二モノアミン、および第一および/または第二ジアミンのような共反応剤を使用することによつて、前述のジイソシアネートから製造することができる。これらの方法において使用される好ましいジイソシアネートは1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートである。

アロファネート基を含むポリイソシアネート付加物は、米国特許第3,769,318号および第4,160,080号、英国特許第994,890号およびドイツ特許出願公開明細書第2,040,645号に開示された方法にしたがい、前述のジイソシアネートを~~ジイソシアネート~~を反応させることによつて製造できる。

イソシアヌレート基を含むポリイソシアネート付加物は、米国特許第3,487,080号；第3,919,218号；第4,040,992号；第4,288,586号および第4,324,879号；ドイツ特許出願公開明細書第1,150,080号；ドイツ特許出願公開明細書第2,325,826号；および英国特許第1,465,812号に開示された方法にしたがい、前

述のジイソシアネートを三量化することによつて製造できる。使用するのに好ましいジイソシアネートは2,4-トルイレンジイソシアネートおよび/または2,6-トルイレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびこれらのジイソシアネートの混合物である。

尿素基または好ましくはウレタン基を含み、かつ前述のジイソシアネートと、400未満の分子量を有し、そして2個またはそれ以上のイソシアネート反応性の基を含む化合物との反応生成物を基とするポリイソシアネート付加物は米国特許第3,183,112号に開示された方法によつて製造することができる。大過剰のジイソシアネートを使用してポリイソシアネート付加物を製造するときには、イソシアネート反応性の水素を含む化合物の官能性から平均イソシアネート官能性が決定される。例えば、過剰のジイソシアネートをジオールと反応させるときには官能性2を有するポリイソシアネートが生成し、一方トリオール共反応剤

は3のポリイソシアネート官能性をもたらし。イソシアネート反応性の水素を含む化合物の混合物を使用することによつて、様々な官能性を得ることができる。アミノ基は除外されないけれども、好ましいイソシアネート反応性の水素はヒドロキシル基によつて提供される。イソシアネート反応性の水素を含む好適な化合物は、本明細書中に引用されている米国特許第3,183,112号に開示されていて、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,3-および1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、2-メチル-1,3-プロピレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロピレングリコール、種々のビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサジエニル異性体、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピ

ペラジン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサジエニル、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、1,4-シクロヘキサジエンジアミン、1,2-プロパンジアミン、ヒドラジン、アミノ酸ヒドラジド、セミカルバジドカルボン酸のヒドラジド、ビス-ヒドラジドおよびビス-セミカルバジドを包含している。1,3-および1,4-ブタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、トリメチロールプロパンおよびこれらの混合物が特に好ましい。好ましいジイソシアネートは2,4-トルイレンジイソシアネートおよび/または2,6-トルイレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびこれらのジイソシアネートの混合物である。

ウレタン基または尿素基を含むポリイソシアネート付加物をさらに製造するために前述のポリイソシアネート付加物のいずれかを使用することもできる。最後に、ポリウレタン化学から公知であ

つて、400~約6000、好ましくは400~約3000の分子量を有する高分子量のイソシアネート反応性化合物、好ましくはポリオールから尿素基またはウレタン基を含むポリイソシアネート付加物を製造することができる。この高分子量化合物の例は下記のものを含む。

1) 多価アルコール、好ましくは、三価アルコールが添加されていてもよい二価アルコールと多塩基性、好ましくは二塩基性のカルボン酸から得られるポリヒドロキシルポリエステル。これらのポリカルボン酸の代りに、それに対応するカルボン酸無水物または低級アルコールのポリカルボン酸エステルまたはこれらの混合物をポリエステル製造のために使用することができる。ポリカルボン酸は脂肪族、脂環式、芳香族および/または複素環でよく、そしてそれらは不飽和でもおよび/または、例えばハロゲン原子によつて置換されていてもよい。これらの酸の例は、こはく酸、アジピン酸、スベリン酸、アセライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、無水フ

タル酸、無水ナトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ナトラクロルフタル酸、エンドメチレンナトラヒドロフタル酸無水物、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、単量体の脂肪酸と混合していてもよい二量体および三量体の脂肪酸、例えばオレイン酸、テレフタル酸ジメチルおよびテレフタル酸ビスグリコールを包含している。好適な多価アルコールは、尿素基またはウレタン基を含むポリイソシアネート付加物を製造するために前に述べた多価アルコールを包含している。

2) ポリウレタン化学から周知のポリラクトン、例えば前述の多価アルコールから出発したカプロラクトンの重合体。

3) 尿素基またはウレタン基を含むポリイソシアネート付加物を製造するために前に挙げた多価アルコール、好ましくは二価アルコール、例えば1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,4-ジメチロールシクロヘキサジエニル、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチ

レングリコールまたはテトラエテングリコールと、ホスゲン、ジフエニルカーボネートのようなジアリアルカーボネートまたはエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートのような環状カーボネートとの反応から得られる生成物のようなヒドロキシ基含有ポリカーボネート。前記のポリエステルまたはポリラクトンの低分子量オリゴマーとホスゲン、ジアリアルカーボネートまたは環状カーボネートとの反応から得られるポリエステルカーボネートも通している。

4) ポリエーテルは反応性の水素原子を含む出発化合物とアルケンオキシド、例えばプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド、テトラヒドロフラン、エピクロルヒドリンまたはこれらのアルケンオキシドの混合物との反応によつて得られる重合体を包含している。ポリエーテルが約10重量%を超えるエチレンオキシドを含まないならば、或割合のエチレンオキシドも含んでいてもよいが、一般にエチレンオキシドを含まないポリエーテルが使用される。少なくとも

エチレンジアミン、2,4-および2,6-トルイレンジアミン、アニリン/ホルムアルデヒド縮合反応によつて得られる種類のポリフェニレンポリメチレンポリアミンおよびこれらの混合物を包含している。フェノール樹脂およびクレゾール樹脂のような樹脂材料も出発原料として使用できる。ポリエーテルのために好ましい出発化合物は専らヒドロキシ基のみを含む化合物であるが、第三アミン基を含む化合物は上記化合物ほど好ましくなく、さらにイソシアネート反応性の-NH基を含む化合物は一層好ましくない。

ビニル重合体によつて変性されたポリエーテルも本発明方法に通している。この種の生成物は、例えば、ポリエーテルの存在下でステレンおよびアクリロニトリルを重合することによつて得られる(米国特許第3,383,351号;第3,304,273号;第3,523,095号;および第3,110,695号;およびドイツ特許第1,152,536号)。前述のポリエーテルのヒドロキシ基の少なくとも一部がアミノ基に転化されているアミノポリエーテルも

も1個の反応性水素原子を含む好適な出発化合物は、ウレタン基または尿素基を含むポリイソシアネート付加物を製造するのに好適なものとして前に述べたポリオールのほかさらに、水、メタノール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、サツカロース、フェノール、イソノニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノンおよび1,1,1-または1,1,2-トリス-(ヒドロキシフェニル)エタンを包含している。アミノ基を含む出発化合物の反応によつて得られるポリエーテルも使用できるが、これは本発明において使用するには前記のものほど好ましくない。好適な出発アミン化合物は、ウレタン基または尿素基を含むポリイソシアネート付加物を製造するのに好適なものとして前に述べたアミン化合物ばかりでなく、アンモニア、メチルアミン、テトラメチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アニリン、フ

ポリエーテルとして通している。

5) チオグリコール単独および/またはこれと他のグリコール、ジカルボン酸、ホルムアルデヒド、アミノカルボン酸またはアミノアルコールから得られる縮合生成物のようなポリチオエーテル。これらの生成物は共成分に応じて、ポリチオ混合エーテル、ポリチオエーテルエステル、またはポリチオエーテルエステルアミドのいずれかになる。

6) 前記の多価アルコール、特にジエテングリコール、トリエテングリコール、4,4'-ジオキシエトキシ-ジフエニルジメチレン、1,6-ヘキサンジオールおよびホルムアルデヒドから得られるポリアセタールを包含するポリアセタール。本発明において使用するのに適したポリアセタールはまた環状アセタールの重合によつても製造できる。

7) イソシアネート反応性の基を含み、かつ当該技術において公知のポリチオエーテル。

8) 多価の飽和および不飽和カルボン酸または

これらの無水物と多価の飽和および不飽和のアミノアルコール、ジアミン、ポリアミン、またはこれらの混合物とから得られる大部分が直鎖状の縮合物を包含するポリエステルアミドおよびポリアミド。

本発明方法において使用するのに好ましい高分子量のイソシアネート反応性の化合物はジヒドロキシポリエステル、ジヒドロキシポリラクトン、ジヒドロキシポリカーボネートおよびジヒドロキシポリエステルカーボネートである。

ブロックポリイソシアネートを製造するのに適している封鎖剤は、約50℃を超える温度、好ましくは約60℃～100℃の範囲の温度でイソシアネート基との付加反応に加わり、その結果生じた付加生成物が約100℃～250℃の範囲の温度で封鎖剤を遊離する、好ましくは1個のイソシアネート反応性の基を有する化合物である。この型の好適な封鎖剤はイソプロパノールまたは第三ブタノールのような第二または第三アルコール；マロン酸ジアルキルエステル、アセチルアセトン

ソシアネート反応性の基および少なくとも1個の親水基または潜在的な親水基を含んでいる。好適な親水性成分の例は脂肪族ヒドロキシカルボン酸、第一または第二アミノ基を有する脂肪族または芳香族アミノカルボン酸、脂肪族ヒドロキシスルホン酸および第一または第二アミノ基を有する脂肪族または芳香族アミノスルホン酸を包含している。これらの酸は好ましくは400以下の分子量を有する。カルボン酸基はそのイソシアネート基との緩慢な反応性のために、イソシアネート反応性の基とはみなされないことを強調しなければならない。

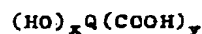
親水性の基の一部として側部および/または末端の非イオン性親水基を合体させることもできる。しかしながら、この非イオン性親水基は陰イオン基ほど好ましくない。好適な非イオン基は本明細書中に引用されている米国特許第4408,008号に開示されており、そして関連特許は其中で論じられている。

本発明のブロックポリイソシアネート中に合体

またはアセト酢酸アルキルエステルのようなC-H-酸性化合物；ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシムまたはジエチルグリオキシムのようなオキシム；ε-カプロラクタムまたはδ-バレロラクタムのようなラクタム；フェノール、クレゾールまたはノニルフエノールのようなフェノール；N-メチルアセトアミドのようなN-アルキルアミド；フタルイミドのようなイミド；ベンゾイミダゾールのようなイミダゾール；ベンゾトリアゾールおよびトリルトリアゾールのようなトリアゾール；またはアルカリ金属重亜硫酸塩を包含している。

ポリイソシアネートを水分散性とするためには、親水性の基、すなわち陰イオン基、潜在的な陰イオン基または随意に非イオン性の親水基をポリイソシアネート成分中に化学的に結合させる必要がある。好適な親水性成分は少なくとも1個のイ

するのに好ましい陰イオン基はカルボン酸基であつて、これらの基は下記的一般式で表わされるヒドロキシカルボン酸を使用することによつて導入することができる。



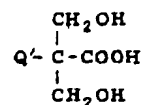
式中、

Qは1～12個の炭素原子を含む直鎖または分子鎖の炭化水素基を表わし、そして

xおよびyは1～3の値を表わす。

これらのヒドロキシカルボン酸の例はクエン酸および酒石酸を包含している。

好ましい酸は上記の式の中でx=2でy=1である酸である。これらのジヒドロキシアルカン酸は本明細書中に引用されている米国特許第3,412,054号に記載されている。ジヒドロキシアルカン酸の好ましいグループは下記の構造式で表わされるα,α-ジメチロールアルカン酸であり、



式中Q'は水素または1〜8個の炭素原子を含むアルキル基である。最も好ましい化合物は $\alpha,\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸、すなわち上記の式の中でQ'がメチル基を表わしている化合物である。

ジイソシアネートのような二官能性のポリイソシアネート出発成分から、1分子当たり約1/1〜8個、好ましくは約2〜6個のプロックイソシアネート基を含む水分散性のポリイソシアネートを製造するためには、少なくとも2個のイソシアネート反応性水素を含む親水性成分を使用する必要がある。例えば、親水性を与えるための過剰のジイソシアネートとジヒドロキシアルカン酸との反応は、2個のジイソシアネート分子の結合をもたらし、分子のイソシアネート官能性を2に維持する。2よりも高い官能性を有する水分散性のプロックポリイソシアネートを製造するのがより好ましい。これは、2よりも大きい官能性を有するポリイソシアネートを使用するか、あるいは出発原料としてこれらのポリイソシアネートと二官能性ポリイソシアネートとの混合物を使用することによつて達成できる。逆に、ジイソシアネートとモノヒドロキシアルカン酸との反応はモノイソシアネートを生ずる。少量のモノイソシアネートは下記に詳しく説明するように架橋剤として作用できるので、これを受け入れることができるけれども、高度の架橋を提供するためには、イソシアネート官能性は好ましくは約2〜6に維持しなければならない。

前記の酸基は、プロックポリイソシアネートを水分散性にするのに十分な量のアルカリ金属塩、アンモニウムまたは第一、第二または好ましくは第三アミンのような中和剤で処理することによつて親水性の陰イオン基に転化することができる。好適なアルカリ金属塩は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウムおよび重炭酸カリウムを包含している。アルカリ金属塩は本発明の水分散性組成物から製造された塗膜の水に対する耐膨潤性を低下させるので、アルカリ金属塩を中和剤として使用することは揮

発性アミンのような揮発性の有機化合物を使用することほど好ましくない。それ故、酸基の50%未満、好ましくは20%未満をアルカリ金属で中和しなければならず、最も好ましくはアルカリ金属で酸基を全く中和すべきでない。

酸基を中和するのに好ましい揮発性アミンは第三アミンであり、一方アンモニウムおよび第一並びに第二アミンは前記のものほど好ましくない。好適なアミンの例はトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチル-シクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルステアシルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-メチルピペラジン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノプロパノール、2-メトキシエチルジメチルアミン、N-ヒドロキシエチルピペラジン、2-(2-ジメチルアミ

ノエトキシ)-エタノールおよび5-ジエチルアミノ-2-ペンタノンである。最も好ましい第三アミンはツエレピチノフ試験によつて測定されるイソシアネート反応性の基を含まない第三アミンであつて、それはこのアミンが本発明の塗料の硬化中にイソシアネート基と反応できるからである。

(以下余白)

本発明の好ましい実施態様においては、本発明の主題の用途を有する水分散性の塗料が昇温下で硬化するとき、第三アミンが、好ましくはブロックポリイソシアネートの非封鎖温度よりも低い温度で揮発して被覆されたサブストレートから除去されるように、その揮発性の第三アミンが使用される。その後、改質されたカルボン酸基またはスルホン酸基はエポキシ樹脂成分のエポキシ環と反応して、後につづくイソシアネート基との架橋結合のための付加的なヒドロキシル基を発生し、そしてこのイソシアネート基もまた焼付プロセス中に発生する。

水分散性のブロックポリイソシアネートを製造するために、出発ポリイソシアネートを、約1:0.3~1:0.95、好ましくは約1:0.50~1:0.85のNCO基対NCO反応性の基に相当する封鎖剤の量と、約50℃以上の温度、好ましくは約60~100℃の範囲の温度で反応させる。しかしながら、過剰の封鎖剤を使用するとともに、室温まで冷却することによつて、最初に存在して

性の成分と反応する。親水性成分は、好ましくは、なお存在するイソシアネート基/個当り親水性成分の少なくとも1個のNCO反応性の基が存在するような量で使用される。部分的に封鎖されたポリイソシアネートと親水性成分との反応は溶媒の存在下あるいは溶媒の不存在下でさえも遂行することができる。好適な溶媒はエステル、ケトン、ハロゲン化炭化水素、アルカンおよびアレンのようなポリウレタン化学において通常使用される水混和性の溶媒を包含している。低沸点溶媒はアセトンおよびメチルエチルケトンのような約40~90℃の範囲の温度で沸騰する溶媒を包含している。さらに、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびエチレングリコールモノ(-メチル、-エチルまたは-ブチル)エーテルアセテートも使用できる。

本発明方法の一実施態様においては、部分的に封鎖されたポリイソシアネートおよび親水基を含む反応成分の溶液が室温または若干昇温した温度

いるイソシアネート基のうちの約30~95%、好ましくは約50~85%の必要な封鎖度において封鎖反応を停止させることも原則としてできる。このような場合には、部分的に封鎖されているイソシアネートと親水性成分との反応が終了したときに一般に過剰の封鎖剤を蒸留によつて除去する。封鎖反応は通常、溶媒の不存在下において遂行される。使用される封鎖剤の型に応じて、封鎖反応を触媒の存在下で遂行するのが望ましい。封鎖剤としてアルコールを使用する場合には、金属触媒、例えばジラウリン酸ジブチル錫を使用するのが望ましい。活性化したメチレン基を含む封鎖剤を使用する場合には、塩基性触媒、例えばジアザビスクロオクタン、トリエチルアミン、アルカリ金属アルコラートまたはアルカリ金属フェノレート、例えばナトリウムフェノレートを使用するのが望ましい。触媒は反応混合物全体を基にして、約0.05~0.5重量%の量で使用される。

封鎖反応の終了時においてなお存在する遊離のイソシアネート基は第二の反応段階において親水

で混ぜ合わされて(親水性成分もまた、部分的に封鎖されたポリイソシアネートの溶液にそのまま添加することができる)、付加反応が終了するまで、若干昇温した温度、例えば約20~110℃の範囲の温度に維持される。反応が終了したとき、溶解している最終生成物は、溶媒(低沸点溶媒が存在している場合)およびなお存在している未反応の封鎖剤を留去することにより、単独で得られるか、あるいは過剰の封鎖剤を除去する必要がない場合には、溶液を水の中に攪拌混合してから溶媒(低沸点溶媒が存在しているならば)を留去することによつて、最終生成物を水性分散液に転化することができる。高沸点溶媒を使用するときには、それは最終生成物中に保持される。

第一段階で初めにポリイソシアネート成分を封鎖する代りに、最初にポリイソシアネートを親水基含有反応成分と反応させ(そして末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを所望するときには随意に高分子量イソシアネート反応性成分と反応させ)ることもできる。その後、次の段階で



付加物またはプレポリマーを前記のように封鎖することができる。低分子量のポリイソシアネート付加物を所望するときには、最初にポリイソシアネートを封鎖するのが好ましく、一方、末端にイソシアネート基を有する高分子量のプレポリマーを所望するときには、親水基を含むイソシアネート反応性の成分および高分子量のイソシアネート反応性の成分との反応後に、イソシアネート基を封鎖することもある。

親水性成分とブロックポリイソシアネートとの反応の前、間または後のいずれかでアルカリ金属または好ましくは揮発性アミンで処理することによつて、酸基を親水性の陰イオン基に転化することができる。しかしながら、ブロックポリイソシアネートと親水成分との反応後で、かつそれを水中に分散させる前に、酸基を中和するのが好ましい。

水分散性のブロックポリイソシアネートは、NCOとして計算して、約2〜20重量%、好ましくは約5〜15重量%のブロックイソシアネート

はすべてのイソシアネート反応性成分を導入し、ついでポリイソシアネートを加えることからなる。イソシアネート基1個当りのイソシアネート反応性の基の数は約1.05:1〜5:1、好ましくは約1.2:1〜3:1に維持され、ついでNCO基をさらに検出できなくなるまで混合物を反応させる。ブロックポリイソシアネートについて前に論じたように、反応を溶液状態または有機溶媒の存在下で遂行することができる。この場合の溶媒および反応温度は、ブロックポリイソシアネートの製造に使用される溶媒および反応温度と類似している。

末端にヒドロキシル基を有する水分散性のウレタンプレポリマーは約0.5〜10重量%、好ましくは約1〜5重量%のアルコール性水酸基含有量；ヒドロキシル基を基にして約1/1〜8、好ましくは約2〜6の平均官能性；固形分100gに付き約10〜180、好ましくは約20〜100の化学的に結合した陰イオン基含有量；約2〜30重量%、好ましくは約5〜20重量%のウレタン基、すなわちNH-CO-O-含有量；および約500〜

萬含有量；ブロックNCO基を基にして約1/1〜8、好ましくは約2〜6の平均官能性；固形分100gに付き約10〜180ミリ当量、好ましくは約20〜100ミリ当量の化学的に結合した陰イオン基含有量；約2〜30重量%、好ましくは5〜20重量%のウレタン基、すなわちNH-CO-O-含有量；および約500〜10,000、好ましくは約1000〜3000の平均分子量を有する。

水分散性のヒドロキシ官能性プレポリマーの製造のために使用される材料は、封鎖剤を除いて、水分散性のブロックポリイソシアネートの製造に使用される材料と同一である。ブロックポリイソシアネートとは対照的に、水分散性のウレタンプレポリマーは末端および/または側部の位置にヒドロキシル基を有する。それゆえ、前記出発原料の型および割合は、生成するプレポリマーが末端ヒドロキシル基を有するように選ばれる。この成分は当該技術において公知の方法にしたがつて製造することができる。例えば、前記の反応成分はどのような順序で加えてもよい。或好ましい方法

10,000、好ましくは約800〜4000の平均分子量を有する。

本発明の水性塗料の最後の成分は、随意に水分散性であり、かつ約150〜20,000、好ましくは約300〜1500の平均分子量を有するエポキシ樹脂である。好適なエポキシ樹脂は1個またはそれ以上、好ましくは2個以上、そして最も好ましくは2個のエポキシ基を含むエポキシ樹脂を包含している。エポキシ樹脂は脂肪族、脂環式または、好ましくは芳香族の、モノアルコール、ジオールまたはポリオールから製造できる。エポキシ樹脂に親水性を付与するために、随意に、非イオン系または陰イオン系の外部乳化剤および/または化学的に結合した非イオン系乳化剤（ポリオキシアлкレングリコールを基としている）または化学的に結合した陰イオン系乳化剤が使用される。

エポキシ樹脂を製造するのに好ましい反応剤は、アルキル、アリール、スルフィド、スルホニル、ハロ等のような他の置換基を随意に含んでいてよ

い二個フェノールである。好適な二個フェノールは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-ブロム-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-クロール-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、レゾルシノール、ヒドロキノン等を包含している。好ましい二個フェノールは費用と入手し易さの理由から、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)およびビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンである。

エポキシ樹脂はアルカリ性媒体の存在下で二個フェノールをハロゲン含有エポキシドまたはジハロヒドリン、特にエピクロルヒドリンと反応させることによつて製造される。米国特許第2,582,985号；第2,615,007号；および第2,633,458号に記載されているように、二個フェノールとエピク

ロルヒドリンを反応させることによつて、種々の分子量の生成物を得ることができる。

本発明の目的によつては、随意に、二個フェノール成分のジグリシジルエーテルの少なくとも一部を水素添加された二個フェノール誘導体のジグリシジルエーテルと置き換えることができる。例えば、二個フェノールのジグリシジルエーテルを、その重量の本質的に100%まで、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンまたはビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンのようなジグリシジル脂環式エーテルで置換することができる。好適な外部乳化剤および化学的に結合した非イオン系乳化剤は、本明細書中に引用されている米国特許第4,522,851号に開示されている。

本発明によつて改善がもたらされるのは主としてエポキシ基が存在するためであつて、これらの基に結合している主鎖の長さにはよらないので、熔融粘度が低い低分子量のエポキシド、例えば低分子量のヒドロキシ官能性化合物のジエポキシド

を使用するのが好ましい。ビスフェノールAを基とした芳香族ジエポキシドのような芳香族ジエポキシドは、脂肪族エポキシドまたは脂環式エポキシドと比べたときに、その反応性が高いために最も好ましい。脂環式エポキシドを製造するのに好適なヒドロキシル化合物は、前述のようなヒドロキシル化合物および前記の二個フェノールの水素添加誘導体を包含しており、一方脂肪族エポキシ樹脂は、ハロゲン含有エポキシドまたはジハロヒドリンを、ウレタン基または尿素基を含むポリイソシアネート付加物の製造のために前に述べた1個または2個以上のヒドロキシル基を含む低分子量の連鎖延長剤あるいは高分子量のポリエーテルポリオールの内いずれかと化合させることによつて製造できる。

モノエポキシドもまた本発明にしたがつて使用することができ、そして脂肪族、脂環式または、好ましくは、芳香族モノエポキシドを包含している。モノエポキシドはモノアルコールをエピクロルヒドリンのようなハロゲン含有エポキシドと反

応させることによつて製造できる。

エポキシ基を結合するのに適したその他の化合物は、1個または2個以上のカルボン酸基を含む化合物またはその無水物、1個または2個以上のアミノ基、ジエンおよび当該技術において知られているその他の化合物から製造することができる。その他の好適なエポキシ樹脂は、エポキシ化した大豆油のようなエポキシ化した脂肪酸エステル、米国特許第4,212,781号(これは本明細書中に引用されている)の第8欄に開示されている脂環式エポキシドおよび米国特許第4,569,951号(これも本明細書中に引用されている)の第1欄〜第3欄に開示されているエポキシ樹脂を包含している。

エポキシ樹脂を含む水性塗料が昇温下で硬化するときには、エポキシ基は、ブロックポリイソシアネートおよび末端にヒドロキシル基を有するポリウレタンプレポリマーの両方の潜在的陰イオン基並びに揮発性の有機化合物から誘導された対イオンを有する陰イオン基と反応する。揮発性の有機化合物で中和された潜在的な陰イオン基は昇温

下で改質されるものと思われる。エポキシ樹脂の量は、潜在的な陰イオン基および揮発性の有機化合物から誘導された対イオンを有する陰イオン基のエポキシ基に対する最小の当量比が約0.2、好ましくは約0.5、そして最も好ましくは約1.0となるように選ばれる。最大の当量比は約2.00、好ましくは約1.50、そして最も好ましくは約1.00である。

本発明の水性焼付ラッカーは数通りの方法で製造することができる。エポキシ樹脂が外部乳化剤によつて処理されているか、あるいは化学的に結合した乳化剤を含むときの或方法によれば、個々の成分はそれぞれ別々に水中に分散され、その結果生じた水性分散液は互に混合される。水性塗料を製造するのに好ましい方法は、エポキシ樹脂を、ブロックポリイソシアネート成分または末端にヒドロキシル基を有するウレタンプレポリマーのいずれか一方または双方と混合してから、これらの成分を水中に分散させる方法である。米国特許第4306998号に論じられているように、この方法

随意にイソシアネート反応性の基を含むその他の型の樹脂および当該技術において知られているアミンまたはフェノール-ホルムアルデヒド縮合物と配合することができる。それらの水性塗料はまた、顔料、レベリング剤、触媒および当該技術において知られている他の助剤を含むことができる。塗布方法、樹脂および助剤の例は、前に引用した米国特許第4408008号に記載されている。

ついで、以下の実施例によつて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によつて限定されるものでなく、実施例中のすべての部および百分率は、別に明記されていなければ、重量によるものである。

(以下余白)

にしたがつて実施することにより、水に溶解も分散もしないエポキシ樹脂を使用するときでさえ、エポキシ樹脂の安定な水性分散液を形成させることができる。

ブロックポリイソシアネート成分、末端にヒドロキシル基を有するウレタンプレポリマーおよびエポキシ樹脂を混合することから得られる水性塗料は約2~60、好ましくは約10~40の固形分を持たなければならない。この水性塗料はまた、固形分100%に付き約10~180、好ましくは約20~100ミリ当量の化学的に結合した陰イオン基含有量、好ましくはカルボン酸基含有量を持たなければならない。

個々の成分は、約0.6:1~2:1、好ましくは約0.9:1~1.5:1の、成分(a)のブロックイソシアネート基対成分(b)のヒドロキシル基当量比に相当する量で使用される。

水性塗料は当該技術において知られている種々の方法のいずれかを使用してサブストレートに塗布することができる。さらに、この水性塗料は、

#### 〔実施例〕

##### 実施例1

酢酸 $\alpha$ -ブチルとアロマチック(Aromatic)100(芳香族炭化水素溶媒の混合物、イーストマン・ケミカル(Eastman Chem.))との1:1混合物中で、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート(デスモドール(Desmodur)N-3390、モベイ・コーポレーション(Mobay Corp.), NCO/9.4%)を90%含む溶液506.5部を攪拌し、そして冷却しながら温度を90℃に保つて152.7部のメチルエチルケトオキシムをゆつくりと加えた。混合物を攪拌し、そして温度を0.5時間90℃に保つた。混合物を65℃に冷却し、そして30分後に、冷却および攪拌しながら $\alpha,\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸(420部)を加えた。反応を1.5時間65℃に維持し、その間トリエチルアミン(300部)を加えた。30分間攪拌した後、239.6部のN-メチルピロリジノンを加えた。反応を一晩攪拌しながら続け、温度を50℃に維持した。生成物

の赤外スペクトルによつて、イソシアネートが残留していないことが確認された。

固体樹脂を基にして：

平均当量重量：390

ブロック NCO 含有量：11.3%

カルボキシレート含有量：20%

粘度：18200 mPa·s (22℃)

原料処方物の形で使用するために、樹脂に等量の蒸留水を加えてから、その分散液を徹底的に混合した。ついで固形分35%において分散液のpHをトリエチルアミンで8.3に調整した。

pH：8.3

粘度：12400 mPa·s

固形分%：35

**実施例2**

フタル酸と1,6-ヘキサジオールとのポリエステル(分子量2000)244.2部、トリメチロールプロパン65.5部、 $\alpha,\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸164部およびN-メチルピロリジノン173.7部の混合物を撹拌しながら70℃に加

熱した。この混合物に160.2部のビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンを加えた。反応混合物を105℃に加熱してから、赤外スペクトルによつて遊離のNCOを検出できなくなるまで、その温度に5時間維持した。樹脂を70℃に冷却してから、N-メチルピロリジノン40部とトリエチルアミン124部との混合物を加えた。

固体樹脂を基にして：

平均分子量：3979

平均官能性：60

ヒドロキシル基含有量：25.6%

ウレタン基含有量：14.8%

カルボン酸基含有量：1.1%

激しく撹拌しながら、樹脂(70℃において)に蒸留水(80℃に予熱された)712.4部を加えた。その結果生じた分散液を、室温まで冷却する前に、加熱して1時間撹拌した。

pH：7.44

粘度：11 mPa·s (25℃)

固形分%：35

**実施例3**

フタル酸/1,6-ヘキサジオールポリエステルを244.2部のヘキサジオールポリカーボネート(分子量2000)で置き換えた点を除き、実施例2にしたがつて分散液を製造した。

pH：7.40

粘度：18 mPa·s (25℃)

固形分%：34

固体樹脂を基にして：

平均分子量：3979

平均官能性：60

ヒドロキシル基含有量：25.6%

ウレタン基含有量：14.8%

カルボン酸基含有量：1.1%

**実施例4**

フタル酸と1,6-ヘキサジオールとのポリエステル(分子量2000)84.6部、ネオペンチルグリコール5.7部、 $\alpha,\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸13.7部およびN-メチルピロリジノン54.2部の混合物を70℃に加熱した。ついで

45.9部のビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンを加えた。反応混合物を110℃に加熱してから、赤外スペクトルによつて遊離のNCO基を検出できなくなるまで、その温度に4時間維持した。その後樹脂を70℃に冷却してから、N-メチルピロリジノン100部とトリエチルアミン7.2部を撹拌しながら加えた。

固体樹脂を基にして：

平均分子量：6000

官能性：20

ヒドロキシル基含有量：0.57%

ウレタン基含有量：13.8%

カルボン酸基含有量：2.1%

激しく撹拌しながら樹脂(70℃)に210.7部の蒸留水(80℃に予熱されている)を加えた。分散液を70℃に加熱してから、室温まで冷却する前に、1時間撹拌した。

pH：6.8

粘度：32 mPa·s (25℃)

固形分%：37

## 実施例5 (比較例)

実施例2から得られた分散液38.6部を、完全に混合されるまで、実施例1から得られた分散液22.68部およびフルオロカーボン表面活性剤 (FC-430, スリーエム・カンパニー (3M Company) の5%溶液5滴とともに攪拌した。

pH: 7.3

粘度: 2.2 mPa·s (25℃)

この塗料を、スチールパネル上に5ミル (未乾燥塗膜厚さ, WFT) のドローダウンおよびガラス上に10ミル (WFT) の塗膜をつくるために使用した。大部分の溶媒を室温で30分間蒸発させてから、その塗膜を140℃において1時間焼付けた。

## 実施例6

実施例5から得た塗料250部を、非イオン系の内部乳化剤で処理したビスフェノールAを基とするエポキシ樹脂分散液 (CMD 35201, セラニーズ・プラスチック・アンド・スペシヤリテイーズ・コーポレーション (Celanese Plastics

pH: 7.5

粘度: 4.5 mPa·s (25℃)

## 実施例9 (比較例)

実施例4から得られた分散液33.2部を、実施例1から得られた分散液43部および実施例5に記載したフルオロカーボン表面活性剤の5%水溶液1.5部と徹底的に混合した。実施例5のようにしてガラスおよびスチールパネル上に塗膜をつくった。

pH: 7.1

## 実施例10

実施例1から得られた分散されていないブロックNCO樹脂を、ビスフェノールAを基としたジエポキシド (エポン (Epon) 828, シエル・ケミカル・コーポレーション (Shell Chemical Corporation), エポキシ当量185~192) / 0重量多と、均質になるまで混合した。この樹脂混合物を等量の減留水で分散させた。分散液のpHをトリエチルアミンで8.3に調整した。

ついで、ブロックNCO分散液46部を、均質に

and Specialties Corporation), 水中に固形分5.5%) と徹底的に混合した。実施例5のようにしてガラスおよびスチールパネル上に塗膜をつくった。

pH: 7.3

粘度: 7 mPa·s (25℃)

## 実施例7 (比較例)

実施例3から得られた分散液38.6部を、実施例1から得られた分散液22.68部および実施例5に記載したフルオロカーボン表面活性剤5滴と徹底的に混合した。実施例5のようにしてガラスおよびスチールパネル上に塗膜をつくった。

pH: 7.5

粘度: 2.8 mPa·s (25℃)

## 実施例8

実施例7から得られた処方物250部を、実施例6に記載したエポキシ樹脂1.59部と徹底的に混合した。実施例5のようにしてガラスおよびスチールパネル上に塗膜をつくった。

なるまで、実施例4から得られた分散液33.2部および実施例5に記載したフルオロカーボン表面活性剤の5%水溶液1.5部と混合した。実施例5のようにしてスチールパネルおよびガラス上に塗膜をつくった。

pH: 7.2

## 実施例11

温度が90℃よりも低く保たれるように、メチルエチルケトオキシム101.7部を1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートのピュレット (デスモドールN-3200, モペイ・コーポレーション, NCO 23.1%) 280.5部に攪拌しながらゆつくり加えた。1時間15分の間温度を90℃に維持した。粉末状の $\alpha, \alpha$ -ジメチロールプロピオン酸 (261部) およびN-メチルピロリジノン (143.9部) を加えてから、温度を90℃に維持している間に、混合物を1時間45分攪拌した。生成物の赤外スペクトルによつて、この時にイソシアネートが残っていないことが確認された。混合物を70℃に冷却してから187部のトリエチ

ルアミンおよび3.2部のN-メチルピロリジノンを加え、そしてさらに15分間温度を70℃に維持した。その結果生じた混合物は14800 mPa・s (25℃)の粘度を具えていた。

固体樹脂を基として：

平均当量重量：350

プロックイソシアネート含有量：12.6%

カルボン酸基含有量：2.1%

塗料中で使用するために、プロックNCO樹脂を窒素において等量の蒸留水中に分散させた。

pH：8.7

粘度：11,200 mPa・s (25℃)

固形分：35

実施例12 (比較例)

実施例11から得られた分散液4.3部に、実施例4から得られた分散液3.32部および実施例5に記載したフルオロカーボン界面活性剤の5%水溶液1.5部を加えてから、その混合物を徹底的に混合した。実施例5のようにしてスチールパネルおよびガラス上に塗膜をつくつた。

部のN-メチルピロリジノンを加えた後、外部の熱源を除去した。生成物を一晩撹拌した後には、赤外スペクトル中に遊離のNCO基を検出することができなかつた。生成物は5600 mPa・s (25℃)の粘度を示した。

固体樹脂を基にして：

平均当量重量：365

プロックNCO含有量：11.5%

カルボン酸基含有量：1.4%

塗料を処方するために、樹脂に等量の蒸留水を加えてから、完全に混ざり合うまで分散液を撹拌した。

pH：8.3

粘度：7 / mPa・s (25℃)

固形分：35

実施例15 (比較例)

実施例14から得られた分散液2.67部に、実施例4から得られた分散液2.051部および実施例5に記載したフルオロカーボン界面活性剤の5%水溶液1.0滴を加えた。完全に混ざり合うまで

実施例13

実施例5に記載したフルオロカーボン界面活性剤の5%水溶液をさらに0.2部および実施例6から得られたエポキシ樹脂2.4部を加えた点を除き、実施例12にしたがって塗料を製造した。この塗料を徹底的に混合してから、実施例5のようにしてスチールパネルおよびガラス上に塗膜をつくつた。

実施例14

実施例1に記載した1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート22.53部に9.69部のε-カプロラクタムを加えた。発熱反応が温度を108℃に上昇させるまで、その混合物を90℃に加熱した。ついで混合物を90℃に加熱してから、理論的なNCO含有量(25.5%)が得られるまで、混合物をその温度で40分間撹拌した。α,α-ジメチロールプロピオン酸13.4部を加えてから、その混合物を70℃まで冷却した。1.01部のトリエチルアミンを加えてから、混合物を70℃において70分間撹拌した。1160

前記混合物を撹拌してから、実施例5のようにしてスチールパネルおよびガラス上に塗膜をつくつた。

pH：6.95

粘度：27.5 mPa・s (23℃)

実施例16

実施例14から得られた分散液2.54部に、実施例4から得られた分散液1.953部、実施例5に記載したフルオロカーボン界面活性剤の5%水溶液1.0滴および実施例6に記載したエポキシ樹脂1.40部を加えた。その混合物を、完全に混ざり合うまで撹拌してから、実施例5のようにしてガラスおよびスチールパネル上に塗膜をつくつた。

pH：6.94

粘度：31.4 mPa・s (23℃)

実施例17

60℃に予熱されている、トリメチロールプロパン13.4部と、アジピン酸と1,6-ヘキサジオールとのポリエステル(OH価134, 分子量840)1680部との無水混合物に、2220

部のイソホロンジイソシアネートを加えた。135%のNCO含有量計算値が得られるまで(3時間)混合物を攪拌した。ついで45.2部の $\epsilon$ -カプロラクタムを加えた。発熱反応によつて温度は約100℃に上昇した。混合物を27部のN-メチルピロリジノンで希釈してから、40.2部の $\alpha,\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸を加えた。赤外スペクトル中に遊離のNCO基を検出できなくなるまで、混合物を120℃において30分間攪拌した。25.6部のN,N-ジメチルエタノールアミンを加えた後に、極めて粘稠な樹脂が得られた。

固体樹脂を基にして：

平均分子量：1830

平均官能性：2.33

ブロックNCO含有量：5.4%

ウレタン含有量：14.0%

カルボン酸基含有量：2.4%

樹脂(90℃において)に攪拌しながら9/8部の蒸留水(90℃に予熱されている)を加えた。やや不透明で、安定な溶液様の分散液が得られた。

リメチロールプロパン67部および $\alpha,\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸23.5部を加えた。混合物を攪拌してから、澄明となるまで110℃に加熱し、ついで80℃に冷却した。84部のヘキサメチレンジイソシアネートを加えると、発熱反応によつて混合物の温度が113℃に上昇した。混合物を100℃に冷却してから赤外スペクトルによつて遊離のNCO基を検出できなくなるまで、混合物を1.5時間攪拌した。13.4部のN,N-ジメチルエタノールアミンを加えた後に、高度に粘稠なヒドロキシ官能性樹脂が得られた。

固体樹脂を基にして：

平均分子量：1790

平均官能性：2.22

ヒドロキシ基含有量：2.1%

ウレタン含有量：14.7%

カルボン酸基含有量：1.6%

68.45部の蒸留水(90℃において)を攪拌しながら樹脂(90℃において)に加えた。得られた分散液はやや不透明で安定な溶液状であつた。

pH：7.8

粘度：350 mPa·s (25℃)

固形分%：35

実施例18

2.6部の追加されたN-メチルピロリジノンを溶媒として使用して、実施例17を繰り返した。N,N-ジメチルエタノールアミンを加えた後に、樹脂を徹底的に混合してから、実施例10に記載したエポキシ樹脂27.6部を攪拌しながら加えた。樹脂(90℃において)に1644.6部の蒸留水(90℃に予熱されている)を加え、その結果生成した分散液を、室温まで冷却する前に、その温度で1時間攪拌した。

pH：8.9

粘度：10.5 mPa·s (25℃)

固形分%：23

実施例19

プロピレンオキシドの無水ポリエーテル29.2部およびビスフエノールA(OH価197;分子量570)に、N-メチルピロリジノン2.5部、ト

pH：7.2

粘度：90 mPa·s (25℃)

固形分%：35

実施例20

1.4部のN-メチルピロリジノンを追加に使用して実施例19を繰り返した。N,N-ジメチルエタノールアミンを添加した後に、樹脂を徹底的に混合した。ついで、実施例10に記載したエポキシ樹脂21.4部を加えてから、混合物を徹底的に攪拌した。792.2部の蒸留水(80℃に予熱されている)を樹脂(90℃において)に加えてから、室温まで冷却する前に、分散液をその温度で1時間攪拌した。

pH：7.7

粘度：250 mPa·s (25℃)

固形分%：35

実施例21(比較例)

実施例19から得られた分散液740部と実施例17から得られた分散液690部との混合物を徹底的に攪拌した。スチールパネルおよびガラス

上に10ミル(WFT)の塗膜をつくるためにドローダウン・バー(drawdown bar)を使用した。この塗膜を180℃において30分間焼付ける前に、室温および大気湿度において30分間にわたり大部分の溶媒を蒸発させた。

#### 実施例22

実施例20から得られた分散液825部と実施例17から得られた分散液690部を徹底的に混合した。実施例21のようにしてスチールパネルおよびガラス上に塗膜をつくつた。

#### 実施例23

実施例19から得られた分散液740部と実施例18から得られた分散液1065部とを徹底的に混合した。実施例21のようにしてスチールパネルおよびガラス上に塗膜をつくつた。

#### 実施例24

実施例20から得られた分散液825部および実施例18から得られた分散液1065部を徹底的に混合した。実施例21のようにしてスチールパネルおよびガラス上に塗膜をつくつた。

用するASTM D 3363にしたがつて試験した)は、比較用の塗膜と本質的に等価であつた。

4) 加水分解による老化の後に引張特性を測定することによつて、実施例5、6、7、8、9、10、12および13に関する加水分解安定度を調査した。値かな差異が存在していたとしても、エポキシ樹脂の存在にも拘らず、試験を受けたすべての試料について加水分解安定度は極めて満足なものであつた。引張特性は型4のゲイスを使用するASTM D 638にしたがつて測定した。この試験は、ガラスから剝離されて、引張特性を試験する前に、70℃および95%の相対湿度に維持されている環境室内で1週間または2週間老化させられた遊離の塗膜について実施された。

5) 布をメチルエチルケトンで濡らし、ついで塗膜が取り除かれるまでその布で塗膜をこすり、その各往復の動作を1回のこすり回数として耐溶剤性(MEKダブルラプス(Double Rubs))を測定した。

#### 実施例25

実施例19から得られた分散液242部および実施例17から得られた分散液224部を、実施例6に記載したエポキシ樹脂3.0部および実施例5に記載したフルオロカーボン表面活性剤の5%水溶液26部と徹底的に混合した。実施例21のようにしてスチールパネルおよびガラス上に塗膜をつくつた。

#### 試験結果

1) 湾曲部の外側表面が塗膜で被覆されているスチールパネルを、180°曲がるまで曲げてから、その塗膜の欠陥を検査することを含む180°曲げ試験をすべての塗膜に受けさせた。

2) 160インチ・ポンドの正面および背面におけるガードナー(Gardner)耐衝撃性試験(ASTM D 3029-84, G法)をすべての塗膜に受けさせた。

3) エポキシ樹脂が存在するにも拘らず、鉛筆硬度(マイクロメトリック・カンパニー(Micrometric Company)の鉛筆硬度ゲージを使

#### 第 I 表

##### 耐溶剤性(MEKダブルラプス)

実施例	MEK 2×こすり	注
5(比較例)	50	エポキシ樹脂を添加せず
6	100	配合された分散液にエポキシ樹脂を添加
7(比較例)	95	エポキシ樹脂を添加せず
8	100	配合された分散液にエポキシ樹脂を添加
9(比較例)	20	エポキシ樹脂を添加せず
10	70	ポリイソシアネート成分にエポキシ樹脂を添加
12(比較例)	10	エポキシ樹脂を添加せず
13	145	配合された分散液にエポキシ樹脂を添加
15(比較例)	70	エポキシ樹脂を添加せず
16	175	配合された分散液にエポキシ樹脂を添加
21(比較例)	15	エポキシ樹脂を添加せず
22	65	ポリヒドロキシル成分にエポキシ樹脂を添加
23	40	ポリイソシアネート成分にエポキシ樹脂を添加
24	85	ポリヒドロキシル成分とポリイソシアネート成分の両方にエポキシ樹脂を添加
25	70	配合された分散液にエポキシ樹脂を添加



本発明はこれまでに説明の目的で詳しく述べられてきたけれども、このような詳細な説明は専らその目的のためであつて、本発明が特許請求の範囲に記載された事項によつて制限されることを除き、本発明の精神と範囲を外れないで、当業者がその中で様々な変更をなし得ることは当然理解されるべきである。

代理人の氏名 川原田 一 穂